物性研究・電子版 Vol. 3, No. 3, 033204 (2014年8月号)

非平衡統計力学

— 熱的系から非熱的系へ —

東京大学地震研究所　　波多野恭弘[1]

これは「第57回物性夏の学校」における講義（全6コマ）のノートである。とは言え、講義で話す内容のすべてを網羅している訳ではない。5月上旬時点でのいわば「予告編」である。(これはひとえに担当者の時間的制約と怠慢による)。原稿締め切り以降も内容を更新するので、講義参加予定者は夏の学校開始前に http://www.eri.u-tokyo.ac.jp/hatano/classes/ を参照の上、(７月３１日には更新を終える予定なので８月１日以降に) 最新版ノートをダウンロードされたい。パスワードを要求されるかもしれないが、その場合は summerschool57 とする。

実際の講義では質問に随時対応しながら進むので進行具合は読めないが、前半（熱的系）と後半（非熱的系）で内容がだいぶ違うので、進行が遅れた場合は細部を省略しつつ最後まで通すつもりではいる。

参加者には理論系と実験系両方の大学院生がいることを想定し、テクニカルな理論的細部には立ち入らず、式変形というよりは論理展開を重視する。また講義では極力物理的イメージを伝えるよう努める。(言い方を変えると、「実験系の人でも最低限理解しておくべき内容しか話さない」つもりである)。それでもまだ講演者の力不足により伝えきれない部分が多々あるかもしれない。数学的な厳密性に関しては一切考慮していないので、そういうことが気になる人は悶絶したくなるかもしれないが、以上の事情からご容赦願えればと思う。(もちろん誤りを指摘して頂けるのは大歓迎である)。

言うまでもないかもしれないが、ここでは何か完成した理論を紹介するわけではない。また、ごく最近研究が進んでいるフィードバック系や量子系の非平衡関係式についても論じる余裕は無かったこともお断りしておかなければならない。本講義では（サブタイトルが示すように）統計力学が非熱的系を対象にしようとする際に直面する問題について、とくに私自身が不満足に感じている点を強調し、現在の非平衡統計力学において何が問題なのか、何が足りないのか、今後何を目指すべきなのかなど、夜の議論[2]が盛り上がるよ

[1] http://www.eri.u-tokyo.ac.jp/hatano

[2] もちろんあやしい意味ではない。夏の学校、真のメインイベントは昼夜の別無くあちこちで展開される自由な議論であろう。

うな内容にしたいと考えている。講演者を特徴づけているのは（物理学科や物性研でなくて）地震研所属ということもあるだろうから、その特色を出す工夫はするつもりである。ただし地震そのものについて講義では触れる時間は（おそらく）ない。そちらも夜の議論に取っておこう。

1 はじめに

「非平衡統計力学」と聞いた際にイメージするもの、あるいは「非平衡統計力学」と銘打たれた本の内容は、たとえばブラウン運動論から始まり、揺動散逸定理と（微小な外場に対する）線形応答理論という流れが基本であるかもしれない。たとえばKuboらによる有名な教科書[1]はその好例であろう。ここではそのような伝統的な流れとは別の形式で非平衡統計力学を紹介してみることが目的である。というのも、非平衡統計力学はこの15年ほどで面目を一新したからであり、その意味で以前の教科書は「古典的」になっていると考えられるからである。もちろん論文の集積として研究は進むので、レビューを含めたよい論文を選んで読み進んでいけば各自見通しは開けるはずである。ただし、「よい論文を選ぶ」ことはそれほど簡単な作業ではないので、そのような教育的論文群を手引きすることは、それなりの意味があろう。本講義では、教育的と思われる論文群を標題（熱的系から非熱的系へ）に沿って紹介しつつ、それらがカバーしていないごく最近の重要な成果まで含めて論じることを目的とする。これまでなされたこと、その物理的意義、残されている重要な問題、今後進むべき方向について偏見[3]を交えつつ述べる予定である。

「非平衡系」は平衡ではない系全てであるから、それを論じるためにはもちろん何らかの限定が必要である。本講義で取り上げる主要な対象は「非平衡定常系」とする。「定常」の定義は巨視的物理量が時間とともに変化しないということである。もちろん実際の物理量は揺らぐので、定常系の定義はさほど自明ではない。定常性の一般的な定義は以下のようにされる。系を特徴づける全ての巨視的物理量X(t)について

$$\langle X(t_1+\tau)X(t_2+\tau)\cdots X(t_n+\tau)\rangle = \langle X(t_1)\cdots X(t_n)\rangle \tag{1}$$

が成り立てばその系は定常状態にあるとする。ここで$\tau, t_1, \cdots, t_n$は任意であり、$\langle\cdot\rangle$はサンプリング（アンサンブル）平均である。より標語的に言えば「時間のずらしに対して統計的性質が不変である」ということである。上の定義からすぐに分かるように、これは「確率変数」が定常的であるかどうかを定義するものとしては明確であるが、「系」そのものが定常状態にあるかどうかという定義とはまた別物である。つまり「全ての巨視的物理量」をどのように指定するのかという恣意性があり、非平衡系ではその問題は深刻である。

[3]言うまでもないことだが、講義は批判的に聞いてほしい。

他方、揺らぎに注目した定義としては以下のようなものも考えられる。

$$X_\tau(t) \equiv \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} ds X(s) \tag{2}$$

という粗視化を考えたとき、$\langle \delta X_\tau^2 \rangle \ll \langle X_\tau \rangle^2$ を満たすような時間スケール τ が存在する場合、その系は定常系と見なせると考えよう。(ここで $\langle \delta X_\tau^2 \rangle \equiv \langle X_\tau^2 \rangle - \langle X_\tau \rangle^2$。また、$\langle \cdot \rangle$ は適当なアンサンブル平均)。一般的には[4]、$\langle \delta X_\tau^2 \rangle \sim 1/\tau,\ \langle X_\tau \rangle^2 \sim \tau^0$ であるので、τ を十分長く取れば系は定常系と見なせるはずである。ただしそのような τ が意味のある巨視的時間スケール(実験時間とか)を越えてしまうと実質的には定常系とは見なされなくなる。このような定義を満たさない系はいくつか考えられる(たとえば間欠的に大きな揺らぎを示す非平衡系など [2])が、ここではひとまずそのような系は除外する。

いずれの定義にせよ、非平衡系の場合は適切なアンサンブルがそもそも分からないので、アンサンブル平均を用いた上の定義は(とくに実験では)あまり実用的ではない。(もちろん仮想的には全ての巨視的物理量が等しいサンプルを多数用意すればよい。[5])

問い: 上で述べた系の定常性の二つの定義は正しいだろうか?実験で定常性を判断するよい一般的基準はあるだろうか?

2 微視的動力学について: Markov 過程

さてこれから非平衡系の統計力学を論じるわけだが、その際、微視的動力学について何らかの状況設定が必要である。一般的に、系を記述する際にはその記述に特徴的な時空スケールがあるが、その記述レベルよりも充分小さいスケールの動力学を「微視的動力学」と通常は呼ぶ。ただし、ここで「微視的」という言葉は必ずしも原子分子を意味しない。たとえば典型的なのは砂、米、塩などに代表される粉体[6] であろう、また、結晶における転位、第二種超伝導体における磁束、乱流における渦糸なども系の巨視的性質を決定するサブレベル構成要素である。であるから、微視的動力学は量子力学や古典力学である必要はないし、微視的変数は位置変数や運動量などの位相空間変数である必要もない。たとえば、化学反応系における化学種の密度など、ある程度粗視化された変数でもよいし、ある細胞の運動が右方向か左方向かというような二状態変数[7]などでもよい。

---

[4]大偏差原理の成立する時系列の場合。

[5]では、そのサンプル群はどのような微視的測度で記述されるのか?という問題が非平衡統計力学の一つの中心課題である。

[6]粉体の構成要素である粒の一つ一つはミクロンオーダーよりも大きく、熱運動はその重心運動に影響を及ぼさない。これらは古典力学に従う多体系として記述されるが、放っておくと止まってしまうことからも明らかなように、系の全エネルギーは保存しない。(つまり微視的動力学は非保存系の古典力学である)。粉体系の巨視的統計的記述というのは、たとえば粉の粒子=分子と読み替えることによって容易に出来そうな気はするのだが、そのような試みは(だいぶ控えめに言っても)多数の研究者が満足できるようなレベルには到底達していない。したがってよい教科書もあまり無いのが現状である。[3]

[7]ただし二状態の場合には詳細釣り合いは破れないので、その意味で本質的に平衡系と見なせてしまう。講義では簡単に触れる。

まず、微視的変数を $\mathbf{x}$ と書く（多変数でよい）。その動力学は確率過程で表すことにする。空間 $\mathbf{x}$ の定常状態測度を $\rho_{\rm ss}(\mathbf{x})$、熱平衡状態 (Gibbs 測度）を $\rho_{\rm eq}(\mathbf{x})$ と書く。本稿では、微視的変数 x は Markov 過程であるとして通す [4]。したがって、二点遷移確率 $P(\mathbf{x}_2,t_2|\mathbf{x}_1,t_1)$ でダイナミクスは全て記述される。

もちろん動力学の Markov 性は重大な簡略化である。これから紹介する非平衡関係式のいくつかは Markov 過程以外でもある程度成立することが知られているが、それらをいちいち解説することはしない。（文献は適宜挙げる）。ここでは入門を意識し、なるべく論理的に一貫した形で重要な非平衡関係式を紹介することを優先する。

また、熱力学においては、系への操作（体積の圧縮や膨張、熱浴の接触など）が基本的役割を果たしていたことを思い出そう。そこで対応する形で、制御される巨視的変数を $\lambda(t)$ と書く。（複数あってよいが記法の都合上このように書く）。$\lambda(t)$ のプロトコルは操作者（観測者）が完全に決定できるとするので、これは確率変数でないことに注意。今後ほとんどの場合は $t_2 \searrow t_1$ を考えるので、遷移確率 $P(\mathbf{x}_2,t_2|\mathbf{x}_1,t_1)$ は $\lambda(t_1)$ にのみ依存するとする。従って、遷移確率は以下のように書ける。$P(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1;\lambda_1)$. ただし $\lambda_1=\lambda(t_1)$. 確率保存から以下の恒等式が成り立つ。

$$\int d\mathbf{x}_2 P(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1) \;=\; 1 \tag{3}$$

$$\int d\mathbf{x}_1 P(\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_1) \;=\; \rho(\mathbf{x}_2). \tag{4}$$

以下では簡単のため $\mathbf{x}$ を単に x と書く。上で導入した遷移確率 $P(x_2,t_2|x_1,t_1)$ を、$\Delta t \equiv t_2-t_1$ として Δt について１次まで展開する。

$$P(x_2,t_2|x_1,t_1) \simeq \delta(x_2-x_1) + [R(x_2|x_1;t_1) - C(x_1,t_1)\delta(x_2-x_1)]\,\Delta t \tag{5}$$

ここで

$$R(x_2|x_1;t_1) \;=\; \frac{\partial}{\partial t_2}P(x_2,t_2|x_1,t_1)|_{t_2=t_1} \tag{6}$$

$$C(x_1,t_1) \;=\; \int dx_2 R(x_2|x_1;t_1) \tag{7}$$

である。すると確率分布の時間発展方程式が以下のように得られる。

$$\dot\rho(x;t) = \int dx'\,[R(x|x';t)\rho(x';t) - R(x'|x;t)\rho(x;t)] \tag{8}$$

ここで被積分関数の第一項は x へ「流入」する単位時間あたりの確率、第二項は同じく x から「流出」する単位時間あたりの確率である。

3　詳細釣り合いの破れとしてのエントロピー生成

3.1　熱平衡を特徴づける「詳細釣り合い」

まず定常状態の特別な場合として、熱平衡状態を考えよう。熱平衡分布 (Gibbs 測度）を $\rho_{eq}(x)$ と書くと、当然ながらこれは不変測度だから、式 (8) へ代入すればゼロになるはず

である。

$$\int dx' \left[R(x|x';t)\rho_{eq}(x') - R(x'|x;t)\rho_{eq}(x)\right] = 0 \tag{9}$$

しかし、実はもっと強い言明が成り立つことが知られている。

$$R(x'|x)\rho_{\mathrm{eq}}(x) = R(x|x')\rho_{\mathrm{eq}}(x') \tag{10}$$

この性質は「詳細釣り合い」(detailed balance) と呼ばれる。熱平衡系ではこの性質が全ての x, x' について成立する。名前の由来は式 (9) と比較すれば明らかであろう。詳細釣り合いは定常性の条件よりもはるかに強い言明であることに注意。詳細釣り合いは熱平衡状態の微視的動力学を特徴づける性質だから、物理的に (Hamiltonian の性質などを用いて）導出されるべきものである。導出はたとえば van Kampen の教科書 [4] 第 V 章などに見られるので参照のこと。(講義では一通り解説するかもしれない)。

なお、詳細釣り合いは遷移確率 $P(x_2|x_1)$ を用いると以下のように書ける。

$$P(x_2|x_1)\rho_{\mathrm{eq}}(x_1) = P(x_1|x_2)\rho_{\mathrm{eq}}(x_2) \tag{11}$$

式 (10) と (11) が同値であることはすぐに示せる。

平衡測度 $\rho_{eq}(x)$ としてカノニカル測度 $\exp[-\beta(F - H(x))]$ をとると、詳細釣り合いは以下のように書ける。

$$\frac{P(x_2|x_1)}{P(x_1|x_2)} = \exp[-\beta(H(x_2) - H(x_1))] \tag{12}$$

このように書くと、詳細釣り合いがいかに熱平衡状態の特徴を表しているか、直観的に分かりやすいかもしれない。すなわち以下のことが保証されることを銘記しておくべきである。

1. ある事象（x_1 から x_2 へ遷移）の確率があれば、その逆方向の事象が起こる確率がゼロでないこと
2. 熱平衡分布が不変測度であること

3.2　非平衡系における詳細釣り合いの破れ

さて、熱平衡状態の微視的動力学が詳細釣り合いで特徴づけられるのならば、逆に、非平衡状態の微視的動力学は詳細釣り合いの破れで特徴づけられるのではないだろうか？そこで詳細釣り合いの破れを以下のように定義する [5]。

$$B(x_2|x_1) \equiv \log \frac{P(x_2|x_1)\rho(x_1)}{P(x_1|x_2)\rho(x_2)} \tag{13}$$

対数をとる理由は、$B(x_2|x_1) = -B(x_1|x_2)$ としたいからである。(時間反転に対して奇の対称性をもつ)。また、詳細釣り合いが成り立つときは $B(x_2|x_1) = B(x_1|x_2) = 0$ である。

式 (13) はワンステップの遷移についての量だから、径路 $(x_0, x_1, \cdots, x_N)$ については、各ステップについての B を足し上げればよい。

$$B[x] = \sum_{i=0}^{N-1} B(x_{i+1}|x_i) = \log \prod_{i=0}^{N-1} \frac{P(x_{i+1}|x_i)\rho_{\rm ss}(x_i)}{P(x_i|x_{i+1})\rho_{\rm ss}(x_{i+1})} = \log \left[\prod_{i=0}^{N-1} \frac{P(x_{i+1}|x_i)}{P(x_i|x_{i+1})} \right] \frac{\rho(x_0)}{\rho(x_N)} \quad (14)$$

を得る。これが径路 $(x_0, x_1, \cdots, x_N)$ について詳細釣り合いの破れを特徴づける。ただしここでは定常状態しか考えていないことに注意。

3.3 局所詳細釣り合い

ここで非平衡系における詳細釣り合いの破れ方について注意しておくことはきわめて重要である。熱平衡系における詳細釣り合いは、位相空間に属する全ての代表点について $B(x_2|x_1) = 0$ が成り立つことであった。一方で例えばほとんど全ての代表点については詳細釣り合いが成り立つが、ごく限られた領域においてのみ詳細釣り合いが成り立たないという状況も考えられる。先に言ってしまうと、揺らぎの定理（のみならず本稿で論じるほとんど全ての非平衡関係式）はそのような状況でしか成り立たないのである [6, 7]。先に具体例を見た方が理解が早いだろうから、以下でいくつか挙げてみる。

3.3.1 非保存力で駆動されるブラウン粒子

周期境界条件のもとで非保存力 f で駆動されるコロイドなどのブラウン粒子は重要な例である。形式的に Hamiltonian を書けば

$$H = p^2/2m + U(x) - xf \quad (15)$$

となる。ここで $U(x)$ は周期的ポテンシャルとする。この系は閉じた境界条件のもとでは平衡系であるが、周期境界条件のもとでは流れが生じ非平衡系になる。局所詳細釣り合いの条件は、式 (12) に (15) を代入し

$$P(x_2|x_1) = P(x_1|x_2) \exp\left[-\beta\{U(x_2) - U(x_1) - f(x_2 - x_1)\}\right] \quad (16)$$

となる。この条件のもとで、詳細釣り合いの破れを表す量 B はどうなるだろうか。式 (14) に (16) を代入すると、

$$B[x] = \beta f(x_N - x_0) \quad (17)$$

となるが、これは非保存力がする仕事に逆温度 β をかけたものであるから、定常状態では「熱浴に捨てられる熱によるエントロピー生成」になる。つまり、局所詳細釣り合いの仮定のもとでは、詳細釣り合いの破れ $B[x]$ は径路 [x] で生成されるエントロピーである。

3.3.2 熱伝導系

二つの異なる熱浴に接した定常系を考えよう。具体的イメージのため、系を一次元格子として、それぞれの位置変数を x^α と書こう。($\alpha = 1, \cdots, N$)。系の Hamiltonian は以下のように与えられる。

$$
\begin{aligned}
H &= \sum_\alpha H^\alpha && (18) \\
H(z^\alpha) &= \left[K(p^\alpha) + U(x^\alpha) + V(x^{\alpha+1} - x^\alpha)\right] && (19)
\end{aligned}
$$

ここで p は運動量で、$K(p) = p^2/2m$。二つ目の式では x と p をまとめて z と書いている。あとの便利のために $H_0(z^\alpha) = K(p^\alpha) + U(x^\alpha)$ を導入しておく。($H(z^\alpha) = H_0(z^\alpha) + V(x^{\alpha+1} - x^\alpha)$)。

なお、実は on-site potential $U(x)$ の項は 1 次元格子熱伝導のようなトリッキーな問題[8]においては重要な役割を果たすことが知られているが、ここでは本質的にはあってもなくても同じである。

さてこの系において局所詳細釣り合いはどう表現されるであろうか。それは本質的には「局所詳細釣り合い (11) において、ρ_{eq} をどう設定するか」ということに尽きるのだが、これは実はさほど自明なことではない。その辺りを具体的に見るために、少しスペースを取って議論してみよう。少なくとも、ρ_{eq} としては局所平衡分布[9]を仮定してみるのが妥当に思える。熱伝導系における局所平衡の物理的意味としては、「格子内部の各 x^α の状態は十分熱平衡に近く、それぞれ熱力学的温度が定義される」ことは必要条件である。そこで局所平衡分布の逆温度を β^α と書こう。すると局所平衡分布は以下のように設定していいだろう。

$$\rho_{leq}(z) \propto \exp\left[-\beta^\alpha H(z^\alpha)\right] \tag{20}$$

ここで α については和を取る。また、いちおう平衡分布と局所平衡分布を区別するために添字 leq を付けた。この場合、局所詳細釣り合いは以下のようになる。

$$\frac{P(z+\Delta z|z)}{P(z|z+\Delta z)} = \frac{\rho_{leq}(z+\Delta z)}{\rho_{leq}(z)} = \exp\left[-\beta^\alpha \delta' H(z^\alpha)\right] \tag{21}$$

ここで $\delta' H(z_i^\alpha) \equiv H(z^\alpha + \Delta z^\alpha) - H(z^\alpha)$ である。

ただし、この増分は熱浴との境界において注意が必要である。すなわち、

$$
\begin{aligned}
\delta' H(z^{(1)}) &= \Delta H_0(z^{(1)}) + V'(x^{(1)} - X^{(0)})\Delta x^{(1)} && (22) \\
\delta' H(z^{(N)}) &= \Delta H_0(z^{(N)}) + V'(x^{(N)} - X^{(N+1)})\Delta x^{(N)} && (23)
\end{aligned}
$$

[8] 熱伝導率がシステムサイズ無限大で発散する。基本的には熱流の自己相関関数の long-time tail のせいである。[8]

[9] したがって、ここでの「局所」のココロは、「基準とする熱平衡分布として局所平衡分布を考える」ことに起因する。もう一つのココロは、詳細釣り合いの破れが実際には系のごく局所（正確には「熱浴との相互作用」）でしか起こっていないことに対応している。

ここで $X^{(0)}, X^{(N+1)}$ は熱浴を構成する微視的自由度である。こう書けば明らかなように、外部変数についてはダイナミクスを記述しない約束なので、外部（熱浴）との相互作用ポテンシャル V の変化は全微分にならないのである。そして式の形を見ると、$V'(x^{(1)}-X^{(0)})$ は $X^{(0)}$ が $x^{(1)}$ へ与える力であり、それが変位 $\Delta x^{(1)}$ との積になっているので、「外部自由度 $X^{(1)}$ が（相互作用 V を通じて）系 $x^{(1)}$ へする仕事」である。(N の方の境界についても全く同様)。そしてこれらの「仕事」は熱浴の微視的自由度による仕事なので熱と解釈する。

$$V'(x^{(1)}-X^{(0)})\Delta x^{(1)} \equiv Q_1 \tag{24}$$

$$V'(x^{(N)}-X^{(N+1)})\Delta x^{(N)} \equiv Q_N \tag{25}$$

ここで Q_1, Q_N は外部からもらうエネルギーなので、吸熱が正である。

境界以外の要素に対しては $\delta' H(z_i^\alpha)$ は全微分となり、エネルギーの増加と解釈できる。すなわち $\delta' H(z_i^\alpha)=\Delta H(z_i^\alpha)$. $(\alpha=2,\cdots,N-1)$.

以上を踏まえて詳細釣り合いの破れを計算する。

$$\frac{P(z_{i+1}|z_i)}{P(z_i|z_{i+1})}=\exp\left[-\sum_{\alpha=2}^{N-1}\beta^\alpha\Delta H^\alpha-\sum_{\alpha=1}^{N}\beta^\alpha\Delta H_0^\alpha-\beta^1Q_1-\beta^NQ_N\right] \tag{26}$$

を得る。これを使って径路 $\{z_0,z_1,\cdots,z_N\}$ について $B[z]$ を取ると

$$B[z]=-\beta^NQ^N-\beta^1Q^1 \tag{27}$$

となる。いまサイト N 側が高温、サイト 1 側が低温として $\beta_N<\beta_1$ とすると、サイト N では吸熱（熱欲から吸う）、サイト 1 では排熱（熱浴へ捨てる）になるはずなので $Q\equiv Q_N\simeq -Q_1>0$ である。(ここで $Q_N\simeq -Q_1$ としたのは揺らぎを無視している)。したがって $B[z]\simeq(\beta^1-\beta^N)Q$ となる。すなわち詳細釣り合いの破れは熱浴間を移動した全熱量 Q によるエントロピー生成に対応する。

3.3.3 一様剪断系

熱伝導と並んで典型的かつ重要な系は非平衡定常系は一様剪断流である[10] この系の局所詳細釣り合いを考えよう。まずハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$H=\frac{(p_i-\bar{p}_i(x_i))^2}{2m}+\sum_{i,j}U(x_i-x_j) \tag{28}$$

ここで $\bar{p}_i(x_i)/m$ は場所 x_i での平均流速である。すると局所詳細釣り合いは以下のように与えられる。

$$\frac{P(z+\Delta z|z)}{P(z|z+\Delta z)}=\exp\left[-\beta\left\{(p_i-\bar{p}_i)(\Delta p_i-\Delta\bar{p}_i)/m+\sum_{i,j}\Delta U(x_i-x_j)\right\}\right] \tag{29}$$

[10] 歴史的なことを言うと、最初に揺らぎの定理が発見された系はサーモスタットのついた一様剪断流の MD シミュレーションであった。[9]

ここで指数関数の中身の第一項 $(p_i - \bar{p}_i)(\Delta p_i - \Delta \bar{p}_i)/m$ は、粒子 i の熱運動のエネルギー $(p_i - \bar{p}_i)^2/2m$ の増分であり、第二項は相互作用ポテンシャルの増分である。したがって（前説の熱伝導でみたように）系内部で和を取る限りにおいてはこれらは時間とともには増大しない（結局、初期状態と最終状態の差で表されるので、$\rho_{leq}(z_N)/\rho_{leq}(x_0)$ になる）。

大事なのはここでも外部との相互作用項である。ここでの「外部』は剪断をかけている壁であるが、ふたたび外部の微視的自由度を X で書こう。具体的には壁を構成する分子をイメージすればよいだろう。壁分子との相互作用の ΔU への寄与は $U'(x_i - X)\Delta x_i$ と書ける。粒子 i が壁から受ける力を F_i と書くと、これは $-F_i \Delta x_i$ で、力と変位との積であり、壁が粒子 i へする仕事（のマイナス符号）と解釈できる。

これらを用いると詳細釣り合いの破れ $B[z]$ は前節までと同様にして計算できて、

$$B[z] = \beta \int F_i dx_i \tag{30}$$

を得る。これは駆動されるブラウン粒子の例と同様、外部が系に対してした仕事に逆温度をかけたものであるから、定常状態では結局エントロピー生成になる。

3.3.4 局所詳細釣り合い：非定常系

ここでは制御パラメター（あるいは巨視的変数）$\lambda(t)$ を通じて非定常系を実現（あるいは表現）するが、非定常系について何か特別なことがある訳ではない。まず局所詳細釣り合いについては定常系と全く同様である。

$$P(x_2|x_1;\lambda)\rho_{leq}(x_1;\lambda) = P(x_1|x_2;\lambda)\rho_{leq}(x_2;\lambda) \tag{31}$$

$\rho_{leq}(x;\lambda)$ は与えられた λ のもとでの局所平衡である。すなわち時々刻々の巨視的変数（パラメター）に対応する局所平衡分布が安定であるようなダイナミクスを考えることを意味する。（詳細釣り合いの定義からして異なる λ どうしが干渉し合うことは無い）。

3.3.5 局所詳細釣り合い：まとめ

上で三つの例において具体的に示したことをまとめると以下のようになる。「系内部のダイナミクスとして局所平衡分布に基づいた局所詳細釣り合い (12) を仮定すれば、式 (14) で定義された詳細釣り合いの破れはエントロピー生成と一致する。」

また、エントロピー生成は系の境界においてのみ発生し、系内部ではゼロである。つまり式 (14) へ非ゼロの寄与をするのは系外部（熱浴や動く壁、body force など）との相互作用項だけであり、これが結局外部とのエネルギー交換（熱や仕事）を表すことになる。[11]

[11] ただし、もともと式 (13) で定義された「詳細釣り合いの破れ」という非常に抽象的な量が熱や仕事などの巨視的物理量のみを用いて表されるというのは不思議な気がしないでもない。これは局所平衡分布がハミルトニアンで表されることに起因すると言ってしまえばそれまでなのであるが。。

局所詳細釣り合いは「系内部ではエントロピー生成が起こらない」ことを意味するので、孤立系における緩和過程などは記述できないことに注意すべきである。これは局所平衡分布が安定に存在できてしまうということであり、いくぶんパラドキシカルな状況である。たとえば温度勾配のある孤立系が安定に存在しうることになってしまう。このような状況は、局所熱平衡分布から流体方程式を導出することによっても示すことができるのは有名である（この辺りはたとえばランダウリフシッツ「Physical Kinetics」に丁寧に書いてある)。

「局所詳細釣り合い」を仮定することは局所平衡分布が不変分布であることを意味し、したがって系内部では緩和過程は起こりえない。唯一の不可逆プロセスは外部との相互作用（結局非保存力として働く）であり、これがエントロピー生成になる。以上が「局所詳細釣り合い」の物理的意味である。したがってこれは非常に強い仮定であることに注意されたい。

以下ではこれまで得られたいくつかの非平衡関係式を説明していくが、これらは全て局所詳細釣り合いの仮定の下で成立することを留意しておくべきである。(この仮定を外した証明は少なくとも今のところは無い)。このような関係式群は「far from equilibrium relations」などとしばしば呼ばれたりするので、その限定条件に意識的であることは重要であろう。

4 Crooksの定理

非平衡関係式の代表例として、Crooks の定理 [10] から紹介することは見通しがよい。(本稿では歴史的順序には従わない)。以下からは少し一般的な議論をするのでやや抽象的な議論になる。

4.1 定常系バージョン

まずある有限の時間幅 $[t_0, t_N]$ を考える。この時間幅においてパラメター λ は一定で系は定常状態にあるとする。(したがって λ をいちいち表記することはしない。) また、微視的変数 $x(t)$ が実現可能であれば、その反転経路 $x(t_N - t)$ も常に実現可能であると仮定する。そのうえで $x(t)$ の汎関数 $\mathcal{F}[x(t)]$ を考え、定常状態におけるその平均値を $\langle \mathcal{F}[x(t)] \rangle$ を書く。(これは具体的には例えば仕事や熱などを想定している。) この平均値を、遷移確率を用いて具体的に計算することを考えよう。時間幅を N 等分して、$[t_0, t_1, \cdots, t_N]$ とし、各時刻における系の微視的変数 $x(t_i)$ を x_i と書く。また、$(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ をまとめて $\{x\}$ と表し、$\mathcal{F}[x(t)]$ を $\mathcal{F}(\{x\})$ と書く。このとき $\mathcal{F}[x(t)]$ の平均値は以下のように書ける。

$$\langle \mathcal{F}[x(t)] \rangle \simeq \int \prod_{i=0}^{N} dx_i \left(\prod_{i=0}^{N-1} P(x_{i+1}|x_i) \right) \rho_{\rm ss}(x_0) \mathcal{F}(\{x\}) \tag{32}$$

ここでの等号 $\simeq$ は $N\to\infty$ で真の等号 $=$ になると期待する。ここで $\{x\}=(x_0,x_1,\cdots,x_N)$ の時間反転トラジェクトリ $(x_N,x_{N-1},\cdots,x_0)$ を $\{\tilde{x}\}=(\tilde{x}_0,\tilde{x}_1,\cdots,\tilde{x}_N)$ と書く。($\tilde{x}_i=x_{N-i}$)。

さて時間反転経路を使って右辺を書き直すことを考えよう。まず $\mathcal{F}(x_1,\cdots,x_N)=\mathcal{F}(\tilde{x}_N,\cdots,\tilde{x}_0)$ を $\tilde{\mathcal{F}}(\{\tilde{x}\})$ と書く。(ゆえに $\tilde{\mathcal{F}}[x(t)]=\mathcal{F}[x(t_N-t)]$ である)。

$$\int\prod_{i=0}^{N}dx_i\left(\prod_{i=0}^{N-1}P(x_{i+1}|x_i)\right)\rho_{\rm ss}(x_0)\mathcal{F}(\{x\})=\int\prod_{i=0}^{N}d\tilde{x}_i\left(\prod_{i=0}^{N-1}P(\tilde{x}_{i+1}|\tilde{x}_i)\right)\rho_{\rm ss}(\tilde{x}_0)\tilde{\mathcal{F}}(\{\tilde{x}\})\exp(-\omega[\tilde{x}]) \tag{33}$$

ここで

$$\exp(-\omega[\tilde{x}])\equiv\prod_{i=0}^{N-1}\left[\frac{P(x_{i+1}|x_i)}{P(\tilde{x}_{i+1}|\tilde{x}_i)}\right]\frac{\rho_{\rm ss}(x_0)}{\rho_{\rm ss}(\tilde{x}_0)} \tag{34}$$

である。定義から

$$\omega[\tilde{x}]=-\omega[x] \tag{35}$$

が直ちに言えることに注意。式 (33) の右辺をよく見ると、経路 $\tilde{x}$ に依存する量 $\tilde{\mathcal{F}}(\{\tilde{x}\})e^{-\omega[\tilde{x}]}$ を全経路について平均していることが分かる。したがって、式 (32) と (33) から、以下の式が言える。

$$\langle\mathcal{F}\rangle=\langle\tilde{\mathcal{F}}e^{-\omega}\rangle \tag{36}$$

これはいわゆる Crooks の定理と言われるものの定常状態バージョンである。

4.2 一般形

Crooks の定理は、形式的には、定常状態だけでなくパラメターを変化させて非平衡非定常系にした場合にも容易に拡張できる。時間窓 $[t_0,t_N]$ の間で制御パラメター $\lambda(t)$ を変化させることによって非定常状態を作ればよい。ただし時間窓の最初と最後 ($t=t_0$, $t=t_N$) で系は定常状態にあるとしよう。[12]

上でしたのと同様に時間を離散化し $\lambda(t_i)\equiv\lambda_i$, $\lambda_{N-i}\equiv\tilde{\lambda}_i$ などと書く。また、遷移確率は一般にはパラメター依存するだろうからそれを明記する必要がある：$P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)$ と書く。式 (32) と (33) は、積分の中の遷移確率と測度をそれぞれ $P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)$ と $\rho_{\rm ss}(x_0;\lambda_0)$ などで置き換える以外には変更を受けない。$\omega[x;\lambda]$ の定義だけ後で使うので明示的に書き下しておく。(ここで ω は微視的径路 $x(t)$ だけでなく制御パラメターの径路 $\lambda(t)$ にも依存することに注意)。

$$\exp(-\omega[\tilde{x};\tilde{\lambda}])=\prod_{i=0}^{N-1}\left[\frac{P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)}{P(\tilde{x}_{i+1}|\tilde{x}_i;\tilde{\lambda}_i)}\right]\frac{\rho_{\rm ss}(x_0;\lambda_0)}{\rho_{\rm ss}(\tilde{x}_0;\tilde{\lambda}_0)} \tag{37}$$

[12] 定理そのものを示すためならば実はこの仮定も不要である。しかし物理的には応用性が低そうなのでここではそのような一般化は考えない。

定常状態との重要な違いは巨視的経路 $\lambda(t)$ 依存性があることである。すなわち、微視的径路平均 (33) において、左辺は $\{\lambda_i\}$ という巨視的径路で固定されているが、右辺は $\{\tilde{\lambda}_i\}$ で固定されている。したがって式 (33) において右辺と左辺では異なる微視的径路平均を取っているのである[13]。これらをそれぞれ $\langle\cdot\rangle_F$, $\langle\cdot\rangle_R$ と明示的に書こう。ここで $\langle\cdot\rangle_F$ はプロトコル $\{\lambda_i\}$ に関する微視的経路平均、$\langle\cdot\rangle_R$ は反転プロトコル $\{\tilde{\lambda}_i\}$ に関する経路平均である。すると結論は以下のように修正される。

$$\langle\mathcal{F}\rangle_F = \langle\tilde{\mathcal{F}}e^{-\omega}\rangle_R \tag{38}$$

これが非定常系にも使える一般的な Crooks の定理である。

4.3 物理的意味

Crooks の定理を一言で表せば、「任意の径路依存量 $\mathcal{F}[x(t);\lambda(t)]$ について、順過程 $\lambda(t)$ と逆過程 $\lambda(t_N - t)$ それぞれにおける平均値が関係づけられる」ということである。その際、因子 $e^{-\omega[x(t)]}$ が現れるので、これが「性質の良い」（測定可能、あるいは他の測定可能量から計算できる、etc) 量でなくては物理的関係式として意味が無い。そこでこの量の物理的意味を考えよう。まず定常状態に関しては式（14）と（34）を見比べれば一目瞭然で、$\omega = B$ である。すなわち、ω は詳細釣り合いの破れを表す量である。そしてこれは局所詳細釣り合いの仮定をすれば、エントロピー生成である。したがって Crooks の定理（定常バージョン）は「式 (36) において ω はエントロピー生成」と表現できる。

他方、非定常系についてはどうなるであろうか。

$$\begin{aligned} -\log\prod_{i=0}^{N-1}\left[\frac{P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)}{P(\tilde{x}_{i+1}|\tilde{x}_i;\tilde{\lambda}_i)}\right] &= -\beta\sum\partial_{\tilde{x}}H(\tilde{x}_i;\lambda)\Delta\tilde{x}_i && (39)\\ &= -\beta Q[\tilde{x}] && (40)\end{aligned}$$

ここでも定常系での議論と同様、外部の微視的自由度とやりとりするエネルギー（すなわち熱）が主要な寄与をすることに注意。

ここから ω を計算するためには定常測度 $\rho_{ss}(z)$ の具体形を決めなくてはいけない。だが $\rho_{ss}(z)$ を知ることこそが非平衡統計力学の最終ゴールなのだから、そんなものはここで決められる訳が無い。したがって現時点でほぼ唯一の可能な設定は、初期状態と最終状態を熱平衡状態に設定することである。つまり $\rho_{ss}(z)$ として熱平衡測度を取る：$\rho_{ss}(z;\lambda) = e^{\beta F(\lambda)-\beta H(z)}$. そうすると、

$$\begin{aligned} \omega[\tilde{x};\tilde{\lambda}]) &= -\log\prod_{i=0}^{N-1}\left[\frac{P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)}{P(\tilde{x}_{i+1}|\tilde{x}_i;\tilde{\lambda}_i)}\right]\frac{\rho_{\mathrm{eq}}(x_0;\lambda_0)}{\rho_{\mathrm{eq}}(\tilde{x}_0;\tilde{\lambda}_0)} && (41)\\ &= \beta\left[-\Delta F(\tilde{\lambda}) + \Delta H(\tilde{z}) - Q[\tilde{z}]\right] && (42)\\ &= \beta\left[-\Delta F(\tilde{\lambda}) + W[\tilde{z}]\right] && (43)\end{aligned}$$

[13]他方、定常状態の場合は、経路積分 (33) を実行する際に、両辺における x と $\tilde{x}$ は単なる積分変数（ダミー）でしかないから、両辺の平均の意味は同じになることに注意。

となる。(最後の等式で第一法則 $W+Q=\Delta H$ を使った)。系にした仕事 W と自由エネルギー差 ΔF との差 $W-\Delta F$ は系の状態変化に用いられなかった余分な仕事であり、したがって熱として結局捨てられる。それゆえ、$\beta(W-\Delta F)$ はエントロピー生成と見なすことが出来る。結局、ω は非定常過程においても（初期状態と最終状態を熱平衡にとれば）局所詳細釣り合いの仮定のもとでエントロピー生成という物理的意味を持つことが示せた。

5　揺らぎの定理

さて揺らぎの定理として知られているものにはいくつかのバリエーションが有るが、ここではもっともポピュラーな形式で紹介する。

5.1　概略

揺らぎの定理：時間窓 $[t_0, t_N]$ における非平衡定常系でのエントロピー生成 Ω の分布関数 $P(\Omega)$ について、以下の関係式が成立する。

$$P(\Omega)=e^{\Omega}P(-\Omega) \tag{44}$$

導出：　定常状態に関する Crooks の定理（36）を用いてすぐに出来る。まず、

$$\mathcal{F}[x(t)]=\delta(\omega[x(t)]-\Omega) \tag{45}$$

と選ぶ。定義より $\omega[\tilde{x}]=-\omega[x]$ なので、

$$\mathcal{F}[\tilde{x}(t)]=\delta(\omega[x(t)]+\Omega) \tag{46}$$

に注意しつつ、それぞれを式 (36) へ代入すると、

$$P(\Omega)=e^{\Omega}P(-\Omega) \tag{47}$$

となって、$\omega[x(t)]$ が $\pm\Omega$ をそれぞれ取る確率の比が指数関数で書かれる。ここで $\omega[x(t)]$ は（局所詳細釣り合いの仮定のもとで）エントロピー生成という物理的意味を持つので、結局 $P(\Omega)$ はエントロピー生成の分布関数になり、揺らぎの定理に帰着する。

5.2　揺らぎの定理は揺動散逸定理を含む

揺らぎの定理から揺動散逸定理を導出する。(当然ながら局所詳細釣り合いは仮定されている)。そして揺動散逸定理の破れと局所詳細釣り合いの破れの関係について議論する。詳細は講義で。

5.3 揺らぎの定理はGreen-Kubo公式、Onsager相反関係を含む

揺らぎの定理からGreen-Kubo公式とOnsager相反関係を導出する。詳細は講義で。

5.4 揺らぎの定理：更なる発展へ

ここまでで「揺らぎの定理」は（局所詳細釣り合いの仮定のもと）、揺動散逸定理とGreen-Kubo公式とOnsager相反関係など、いわゆる「非平衡統計力学」の精華をほぼ包含していることが明らかになる。それらがエントロピー生成分布の対称性を記述する一つの式でまとめて表現されてしまうのはかなりの驚きである。その真の意味について我々はまだ何か確固たる視座を持っている訳ではない。(極端なことを言えば「揺らぎの定理」の意義は単に記述の簡略化に資するだけかもしれない)。少なくとも、その導出過程を追えばすぐに分かるように、系の微視的動力学に「局所詳細釣り合い」を必要とすることを意識させるという点において教育的な定理ではある。(ただしもちろん局所詳細釣り合いを仮定しない導出が本当はあるが我々はそれを知らないだけなのかもしれない。だとすればそのような系でも実際に揺らぎの定理が成立するであろうから、まずは実験で地平を広げていくことが大切であろう)。

テクニカルには現在でもさまざまな「揺らぎの定理の拡張版とそれらの関係」が報告され続けている。ここでは時間の問題からそれらを逐一紹介することは出来ないが、そのいずれもが「局所詳細釣り合い」を仮定しなくてはならないことだけここでは記しておこう。なお実験まで含めた2004年の時点での詳細なレビューがRitortによって書かれている。[11]

6 Jarzynski等式

平衡熱力学の重要な関係式である最小仕事の原理は不等式であり、等式は無限にゆっくり行う極限でのみ成立する[14]。Jarzynski[12]は、準静的過程のみならず「任意の」過程について、仕事と自由エネルギー差の間にある等式が成立することを示した。厳密には平衡関係式と言ってもよいかもしれないが、操作最中は非平衡状態にあってもよいし、他の非平衡関係式と関係が深いので、本講義でも紹介する。

最小仕事 (Kelvin) の原理：熱浴に接したある系を熱平衡状態からパラメターλを操作することによって異なる熱平衡状態へ移すことを考える。開始状態と最終状態の自由エネルギー差をΔFと書くと、その際、熱力学第二法則により$W \geq \Delta F$が成り立つ。(最小仕事の原理)。等号は準静的過程においてのみ成立する。

[14]何と比べてどれくらいゆっくりなのか？実際に可能かどうかはあまり気にしない思考実験の域を出ないのだろうか？

Jarzynski 等式： 上で述べた操作において以下の等式が成立する。

$$\exp(-\beta\Delta F) = \langle \exp(-\beta W) \rangle \tag{48}$$

導出： 何通りも知られているが、ここでは非定常過程についての Crooks の定理 (38) と局所詳細釣り合い (43) を用いる。まず式 (43) を Crooks の定理 (38) へ代入し、$\mathcal{F} = 1$ とすると、

$$1 = \left\langle \exp\left[\beta(\Delta F(\tilde{\lambda}) - W[\tilde{z}])\right] \right\rangle_R \tag{49}$$

順過程についての平均は 1 なので無くなり、逆過程についての平均 $\langle\cdot\rangle_R$ しか残っていないので、逆過程とか順過程とかの区別はなくなる。すなわち、

$$\exp\left[-\beta\Delta F\right] = \langle \exp\left[-\beta W\right] \rangle \tag{50}$$

この等式を用いれば有限時間過程における仕事を多数回計測すれば自由エネルギー差が求まるので、（複雑分子の自由エネルギーなどを実験的に求めるなど）応用上きわめて重要な関係式である[15]。が、求まる量は（平衡）自由エネルギー差なので、非平衡状態にある系に本質的知見を切り開く面はやや弱いと言えるかもしれない。

7 非平衡定常系の第二法則

制御パラメター（あるいは巨視的変数）λ で特徴づけられる非平衡定常系があるとき、λ を外部から変化させることによって系を別の非平衡定常状態へ移すことを考える。これはたとえば熱平衡系から別の熱平衡系へ移す過程の、非平衡定常系バージョンと考えてよい。平衡系の場合は最小仕事の原理 $W \geq \Delta F$、あるいは Jarzynski 等式が成立するが、非平衡定常系の場合は何か類似の非平衡関係式が成立するだろうか？というのがここでの問いである。

たとえば平衡系の第二法則 $\Delta S \geq \beta Q$ では準静的過程で βQ が系のエントロピー変化に等しくなる。ただし非平衡系では、系の状態変化に関わらず熱は常に産生され続けるので、同様の第二法則が非平衡定常状態にもそのまま成立するとは考え難い。たとえば系の状態変化に関係した熱 Q_{ex}（余剰熱）があったとしても状態変化と関係なく経常的に産生

[15] この等式が示されたのは 1997 年である。その時点で「揺らぎの定理」はまだ Nosé-Hoover 型熱浴のもとで成立することしか示されていなかった [9]。その後すぐ 98 年に Kurchan[13] により、Langevin 系でも揺らぎの定理が示されたことによってその重要性の認識は飛躍的に高まった。その意味では重要性が（広い適用可能性とともに）最初に認識された非平衡関係式は Jarzynski 等式だと言えるかもしれない。なお Nosé-Hoover 型熱浴 [14] は位相空間体積が減少し続けるなど、物理的にはかなり怪しげな熱浴で、その熱浴の性質を用いて示された「揺らぎの定理」は一般的に成立する定理とは思われていなかった節がある。私自身も 97 年の時点で揺らぎの定理自体は見聞していたものの、やはり熱浴の性質と切り離して考えることが出来なかった。他方、Jarzynski 等式は最初からかなり一般的な形で導出が与えられていたこともあり、その論文を最初に読んだときは「これは熱力学第二法則に匹敵する衝撃的成果だ！」と興奮した。（ちなみに私は当時 M2）。

される熱 Q_{hk}（維持発熱）に埋もれてしまう。もしこれら二種類の熱を区別して測定することが出来れば、余剰熱を通じて平衡熱力学と類似の現象論が非平衡定常系にも出来るかもしれない [15]。ただし、そもそも熱の移動自体直接測定が困難であることを考えると、そのような熱の区別が可能かどうか、控えめに言ってもかなり疑わしい。

この節では、ごく簡単な系については「維持発熱」「余剰熱」を定義出来て、「余剰熱」だけに注目すれば熱力学第二法則と全く同様の法則が成り立つことを示す。

7.1 準備

まず以下の恒等式を示すところから始める。

恒等式 A：定常状態測度を $\rho_{ss}(x;\lambda)=\exp[-\phi(x;\lambda)]$ と書く。このとき、以下の等式が成立する [5]。

$$\left\langle \exp\left[-\int_{t_0}^{t_N} dt\dot{\lambda}\partial_\lambda\phi(x;\lambda)\right]\right\rangle = 1 \tag{51}$$

導出：下の等式が恒等式であることはすぐに確認出来る。(単に $i=0$ から順番に積分してみればよい)。

$$\int\prod_{i=0}^{N}dx_i\left[\prod_{i=0}^{N-1}P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)\frac{\rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_{i+1})}{\rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_i)}\right]\rho(x_0;\lambda_0)=1 \tag{52}$$

これは連続極限を取って $\rho_{ss}(x;\lambda)=\exp[-\phi(x;\lambda)]$ を使えば式 (51) になる。

7.2 余剰熱と維持発熱

余剰熱の定義：非平衡第二法則において中心的役割を果たす「余剰熱」Q_{ex} を以下のように定義する。

$$\begin{aligned}
\beta Q_{ex} &\equiv \log\prod_{i=0}^{N-1}\frac{\rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_i)}{\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)} && (53)\\
&= -\sum_{i=0}^{N-1}[\phi(x_{i+1};\lambda_i)-\phi(x_i;\lambda_i)] && (54)\\
&= -\int_{x_0}^{x_N}dx\partial_x\phi(x;\lambda) && (55)
\end{aligned}$$

ただし現時点でこれが「熱」を表す保証は全くない。

非平衡系の第二法則：とりあえず式 (53) を余剰熱の定義として用いることにしておいて、

$$\begin{aligned}
\beta Q_{ex} &= -\Delta\phi+\int_{\lambda_0}^{\lambda_N}d\lambda\partial_\lambda\phi(x;\lambda) && (56)\\
\Delta\phi &\equiv \phi(x_N;\lambda_N)-\phi(x_0;\lambda_0) && (57)
\end{aligned}$$

を用いて式 (51) を書き直すと以下を得る。

$$\langle \exp\left[-\Delta\phi - \beta Q_{ex}\right]\rangle = 1 \tag{58}$$

Jensen の不等式 $\langle e^x\rangle \geq e^{\langle x\rangle}$ を用いると上の等式は以下の不等式になる。

$$\beta\langle Q_{ex}\rangle + \Delta\langle\phi\rangle \geq 0 \tag{59}$$

ここで $\langle\phi\rangle$ は系のシャノンエントロピーであることに注意。すなわち、余剰熱 Q_{ex} と系のシャノンエントロピー変化が不等式で関係付けられる。

等式の成立：不等式 (59) はゆっくり操作する極限で等式が成立することも以下のようにしてすぐ示せる。系を乱すこと無く十分ゆっくり操作すれば時々刻々の分布関数は定常分布になっていると仮定してよかろう。つまり

$$\prod_{i=0}^{N-1} P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)\rho_{ss}(x_0;\lambda_0) = \prod_{i=0}^{N}\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)$$

である。したがって以下を得る。

$$\begin{aligned}\left\langle \int d\lambda \partial_\lambda \phi(x;\lambda)\right\rangle &= \int\int\left(\prod_{i=0}^{N} dx_i d\lambda_i\right)\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)\partial_\lambda\phi(x_i;\lambda_i) &(60)\\ &= 0 &(61)\end{aligned}$$

これと恒等式 (56) を使えば、$\beta Q_{ex} = \Delta\langle\phi\rangle$ となる。したがって、ゆっくり操作する極限で「余剰発熱」はシャノンエントロピー変化に一致する。

維持発熱：$Q_{ex} = \rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_i)/\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)$ の物理的意味をもう少し考えてみよう。まず以下のように変形してみる。

$$\begin{aligned}\exp(\beta Q_{ex}) = \frac{\rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_i)}{\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)} &= \frac{P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)}{P(x_i|x_{i+1};\lambda_i)} \times \frac{P(x_i|x_{i+1};\lambda_i)}{P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)}\frac{\rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_i)}{\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)} &(62)\\ &= \exp\left[\beta Q\right] \times \exp\left[-B(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)\right] &(63)\end{aligned}$$

（ここで局所詳細釣り合い (12) を用いた。）以上の議論から

$$Q_{ex} = Q - kT\sum_i B(x_{i+1}|x_i;\lambda_i) \tag{64}$$

が結論される。この式は以下のように解釈出来る：「余剰発熱は、全熱量 Q から系の状態変化と関係のない熱 $kTB(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)$ を差し引いたものである。」したがって、「維持発熱」Q_{hk} の微視的定義として以下の式が得られたことになる。

$$\begin{aligned}Q_{hk} &\equiv kT\sum_i B(x_{i+1}|x_i;\lambda_i) &(65)\\ &= kT\sum_i \log\left[\frac{P(x_{i+1}|x_i;\lambda_i)}{P(x_i|x_{i+1};\lambda_i)}\frac{\rho_{ss}(x_i;\lambda_i)}{\rho_{ss}(x_{i+1};\lambda_i)}\right] &(66)\end{aligned}$$

7.3　維持発熱が測定可能量である条件

維持発熱（あるいは余剰発熱）を測定可能量で書けることは物理の理論であるためにきわめて重要である。ただし現時点で、維持発熱（66）が可観測量で書ける一般的な条件は分かっていない。少なくとも Langevin 方程式で書けるようなブラウン粒子系に関しては、維持発熱は以下のように書けることが分かっている。

$$Q_{hk} = \int dx \gamma u(x; f, \lambda) \tag{67}$$

ここでもとの Langevin 方程式は

$$\gamma \dot{x} = f - U'(x; \lambda) + \xi(t) \tag{68}$$

である。また、$u(x; f, \lambda)$ は場所 x における平均流速である。（測度はパラメター f, λ における定常状態）。

この事情は維持発熱の具体的表式 (66) を以下のように書き直すともう少しは明らかになるかもしれない。

$$Q_{hk} = kT \sum_i \log \left[\frac{\rho_{eq}(x_{i+1}; \lambda_i)}{\rho_{ss}(x_{i+1}; \lambda_i)} \frac{\rho_{ss}(x_i; \lambda_i)}{\rho_{eq}(x_i; \lambda_i)} \right] \tag{69}$$

これは定常状態測度と熱平衡測度からのずれに起因した量である。すなわち、

$$Q_{hk} = \int dx(t) \partial_x \chi(x; \lambda) \tag{70}$$

$$\chi(x; \lambda) \equiv \log \frac{\rho_{eq}(x; \lambda)}{\rho_{ss}(x; \lambda)} \tag{71}$$

となって、定常状態測度の情報に直結していることが分かる。すなわち、維持発熱の具体的表式が分かることと定常状態測度が分かることとほぼ同値である。（Langevin 系について維持発熱の具体的表式が分かる理由は、非平衡測度に関する方程式（Fokker-Planck 方程式）がすでに分かっているからに他ならない。これは困難の保存則というべきだろうか？むしろ、維持発熱という熱力学的量を求めることが非平衡測度という統計力学的ゴールに直結しているという点で、非平衡系における現象論と微視的理論の関係について非常に重要な示唆をしているように思える。

講義ではこの辺りの事情を、Zubarev[16] や Grandy[17] などとの関連も交えて少し長めに論じる予定である。

7.4　最近の発展

非平衡第二法則 (51) はごく最近になっていくつか新しい応用が提案されている。ここではそれら最近の話題についても簡単に紹介する。

7.4.1 Speck-Seifeld の定理

維持発熱 Q_{hk} の定義を式 (66) のように明記しておくと、いわゆる Speck-Seifeld の定理 [18]

$$\langle \exp(-\beta Q_{hk}) \rangle = 1 \tag{72}$$

は、詳細釣り合いの破れ B に関する式 (13) にも注意すれば、ほぼ自明であろう。

7.4.2 非平衡定常系における揺動散逸定理

式 (51) から、非平衡系における揺動散逸定理を示すことが出来る。講義では J. Prost et al. [19] に従ってその概略と意義、詳細釣り合いと揺動散逸定理の関係について論じる予定である。

7.4.3 試行関数の方法

上でも述べたように、維持発熱の定義には非平衡定常測度に関する知識を必要とするため、（定常状態分布あるいはそれが求まる方程式）が分かっていない限り、維持発熱の具体形を求めることは一般には困難である。この困難を解消するために Kurchan らが提案した trial function の方法 [20] を紹介する。

8 非熱的系における非平衡関係式

これまでも見てきたように、ほとんど全ての非平衡関係式が成立する条件は「局所詳細釣り合い」であった。この条件が無ければ恒等式としての関係式に物理的意味を与えることが出来ないのである。

もちろん実際に局所平衡釣り合いが成り立たないような系はいくらでもある。とくに粉体や自己駆動粒子系をはじめとする非熱的な要素からなる系では明らかに成り立たない。ただしこれは、現在まで知られている証明が非力なだけであって、実際にはさらに広い範囲で揺らぎの定理などが成立している可能性も残されている。実際に、粉体などマクロな系を外力駆動した場合、揺らぎの定理が成り立っているという実験が複数報告されている [21]。

ただし、自明な例もいくつかある。とくに Markov 変数を巨視的変数にとってしまえば、反転径路の存在可能性はほとんど問題無さそうに思えるし、実効的には Langevin 方程式による記述が成立するように思える。もちろんその場合も「温度」の意味は不明確なのであるが、揺らぎの定理の成立そのものはむしろ自明であって、ここで紹介した論理を何一つ越えるものではない。

もちろんそこで出現する「温度」に何か積極的意味を見出し得ればそれは実り多いものになるであろうこともまた容易に想像出来る。たとえば非平衡系の活性化過程を揺らぎの定理に基づいて基礎づけることが出来るかもしれない。非平衡系の活性化過程は、ガラスの α 緩和, レオロジーにおける cage-breaking, ランダム系一般を駆動した際に見られる crackling noise など、たくさんの重要な問題における根本的な物理である。この文脈ではまず Ilg と Barrat[22] による「メカニカルノイズ」による活性化過程のシミュレーションを紹介する。その後、ランダム非平衡系の活性化過程に基づいたレオロジーモデルである Soft glassy rheology[23] や Kinetic elasto-plastic model [24] を紹介し、非平衡系における活性化過程と有効温度の役割についてその問題点を整理したい。

参考文献

[1] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitume, Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics (Springer-Verlag, New York, 1992)
なおオリジナルの日本語版もさいきん復刊したようである。戸田盛和、斎藤信彦、久保亮五、橋爪夏樹、統計物理学 (岩波書店、新装版 現代物理学の基礎　第 5 巻)

[2] S. Zapperi, P. Cizeau, G. Durin, H. E. Stanley, Phys. Rev. B 58, 6353 (1998)

[3] 一口に粉体物理と言っても問題意識は非常に多岐にわたり、「この一冊」というものは（筆者の知る限り）無い。そこで少し歴史的に記述してみる。粉体の理論として一番初期に出たものは、圧縮性に注目して熱力学的な理論を作ろうとした Edwards による試みがあり、現在でのこの延長線上に結構な数の研究がなされている。Edwards の論文と Kurchan による解説が以下の単行本に収録されている。
Stealing The Gold: A Celebration Of The Pioneering Physics Of Sam Edwards (International Series of Monographs on Physics), eds. D. C. Sherrington, Paul M. Goldbart, Nigel Goldenfeld, S. F. Edwards.
なお９０年代後半には粉体をゆすったりしたときに現れる（パターン形成などの）派手で目新しい現象を追いかける研究が大流行したが、それらをまとめたよい本があるかどうかは知らない。
A. J. Liu S. R. Nagel, Jamming is not just cool any more. Nature 396, 21—22 (1998)
が現れたことによって、過冷却液体などのランダム系と粉体を統一的に見ようという流れが起きて今日の隆盛に至っている。ほぼ同時期に
P. de Gennes の Granular matter: a tentative view、Rev. Mod. Phys. 71, S374—S382 (1999)
が出版されており、ここでも固液転移と対応させる形で「粉体の相転移」という観点が打ち出されている。粉体の流動固化相転移（ジャミング転移と現在では呼ばれる）

の最近のレビューでは以下の二つがある。
A. J. Liu and S. R. Nagel, The Jamming Transition and the Marginally Jammed Solid Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol. 1: 347-369 (2010)
M. van Hecke, Jamming of soft particles: geometry, mechanics, scaling and isostaticity, ournal of Physics: Condensed Matter, 22, 033101(2010)
ガラスやスピン系とのつながりまで含めた総合的な単行本として以下を挙げる。
Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media (International Series of Monographs on Physics), eds. G. biroli, JP Bouchaud, L Cipelletti, and W Van Saarloos (2011)

[4] Markov 過程のルーチン的なことは確率過程の標準的な教科書にはたいていまとまっている。ただし筆者の持っているのは
N. G. van Kampen, Stochastic Processes in Physics and Chemistry, Third Edition (North-Holland Personal Library)
だけである。

[5] T. Hatano and S. Sasa, Phys. Rev. Lett. 86, 3463 (2001)

[6] C. Maes, J. Stat. Phys. 95, 367 (1999).

[7] J. L. Lebowitz and H. Spohn, J. Stat. Phys. 95, 333 (1999)

[8] やや古いレビューとして以下がある。S. Lepri, R. Livi, A. Politi, Thermal conduction in classical low-dimensional lattices cond-mat/0112193, Phys. Reports 377 1 (2003).

[9] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morris, Phys. Rev. Lett. 71, 2401 (1993); D. J. Evans, D. J. Searles, Phys. Rev. E 50, 1645 (1993); G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. 74, 2694 (1995); J. Stat. Phys. 80, 931 (1995)

[10] G. Crooks, Phys. Rev. E, 60, 2721 (1999); G. Crooks, Phys. Rev. E, 61, 2361 (2000).

[11] F. Ritort, cond-mat/0401311

[12] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. 78, 2690 (1997); Phys. Rev. E, 56, 5018 (1997)

[13] J. Kurchan, J. Phys. A (Math. Gen.) 31, 3719 (1998)

[14] 計算統計力学 [単行本] Wm.G. Hoover (著), 小竹 進 (翻訳), 志田 晃一郎 (翻訳)（森北出版）
ただしすでに絶版のようである。オリジナルは
William G. Hoover, Computational Statistical Mechanics, (Elsevier Science Publishers ltd. 1991)

[15] Y. Oono, M. Paniconi, Prog. Theor. Phys. Supplement 130, 29 (1998)

[16] D. N. Zubarev, Nonequilibrium statistical thermodynamics, (Consultants Bureau, 1974)

[17] W.T. Grandy Jr., Principle of maximum entropy and irreversible processes Phys. Reports, 62, 175 (1980)

[18] T. Speck, U. Seifeld, J. Phys. A: Math. Gen. 38, L581 (2005)

[19] J. Prost, J.-F. Joanny, and J. M. R. Parrondo, Phys. Rev. Lett. 103, 090601 (2009)

[20] C. Perez-Espigares, A. B. Kolton, J. Kurchan, arXiv:1110.0967 (2011)

[21] K. Feitosa, N. Menon, Phys. Rev. Lett. 92, 164301 (2004); S. Aumaitre, S. Fauve, S. McNamara, P. Poggi, Euro. Phys. J. B 19, 449 (2001)

[22] P. Ilg, J. Barrat, EPL 79, 26001 (2007)

[23] P. Sollich, F. Lequeux, P, Hebraud, M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. 78, 2020 (1997); P. Sollich, Phys. Rev. E 58, 738 (1998)

[24] L. Bocquet, Phys. Rev. Lett. 103, 036001 (2009)